

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE PATENT AND TRADEMARK OFFICE FORM PTO-1390 (REV. 11-2000)		ATTORNEY'S DOCKET NUMBER 1422-0509P
TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A FILING UNDER 35 U.S.C. 371		U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5) 10 / 0 NEW 687
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP00/03744	INTERNATIONAL FILING DATE June 8, 2000	PRIORITY DATE CLAIMED June 15, 1999
TITLE OF INVENTION CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION		
APPLICANT(S) FOR DO/EO/US FUJIKAKE, Masato; HAMAMOTO, Shigeki; KAWAKITA, Tomoki; YOSHINAKA, Masatoyo		
Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information:		
<p>1. <input checked="" type="checkbox"/> This is a FIRST submission of items concerning a filing under 35 U.S.C. 371.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> This is a SECOND or SUBSEQUENT submission of items concerning a filing under 35 U.S.C. 371.</p> <p>3. <input checked="" type="checkbox"/> This express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)) at any time rather than delay examination until the expiration of the applicable time limit set in 35 U.S.C. 371(b) and PCT Articles 22 and 39 (1).</p> <p>4. <input checked="" type="checkbox"/> The US has been elected by the expiration of 19 months from the priority date (Article 31).</p> <p>5. <input checked="" type="checkbox"/> A copy of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)) <ul style="list-style-type: none"> a. <input checked="" type="checkbox"/> is transmitted herewith (required only if not transmitted by the International Bureau). WO 00/77093 b. <input checked="" type="checkbox"/> has been transmitted by the International Bureau. c. <input type="checkbox"/> is not required, as the application was filed in the United States Receiving Office (RO/US). </p> <p>6. <input checked="" type="checkbox"/> An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)). <ul style="list-style-type: none"> a. <input checked="" type="checkbox"/> is transmitted herewith. b. <input type="checkbox"/> has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4) </p> <p>7. <input checked="" type="checkbox"/> Amendments to the claims of the International Application under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)). <ul style="list-style-type: none"> a. <input type="checkbox"/> are transmitted herewith (required only if not transmitted by the International Bureau). b. <input type="checkbox"/> have been transmitted by the International Bureau. c. <input type="checkbox"/> have not been made; however, the time limit for making such amendments has NOT expired. d. <input checked="" type="checkbox"/> have not been made and will not be made. </p> <p>8. <input checked="" type="checkbox"/> An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)).</p> <p>9. <input checked="" type="checkbox"/> An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)).</p> <p>10. <input type="checkbox"/> An English language translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report under PCT Article 36 (35 U.S.C. 371(c)(5)).</p>		
Items 11. to 20. below concern document(s) or information included:		
<p>11. <input checked="" type="checkbox"/> An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98, Form PTO-1449(s), and International Search Report (PCT/ISA/210) with 5 cited document(s).</p> <p>12. <input checked="" type="checkbox"/> An assignment document for recording. A separate cover sheet in compliance with 37 CFR 3.28 and 3.31 is included.</p> <p>13. <input checked="" type="checkbox"/> A FIRST preliminary amendment.</p> <p>14. <input type="checkbox"/> A SECOND or SUBSEQUENT preliminary amendment.</p> <p>15. <input type="checkbox"/> A substitute specification.</p> <p>16. <input type="checkbox"/> A change of power of attorney and/or address letter.</p> <p>17. <input type="checkbox"/> A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13ter.2 and 35 U.S.C. 1.821-1.825.</p> <p>18. <input type="checkbox"/> A second copy of the published international application under 35 U.S.C. 154(d).</p> <p>19. <input type="checkbox"/> A second copy of the English language translation of the international application under 35 U.S.C. 154(d)(4).</p> <p>20. <input checked="" type="checkbox"/> Other items or information: <ul style="list-style-type: none"> 1.) Zero (0) sheets of Formal Drawings </p>		

U.S. APPLICATION NO (if known, see 37 CFR 1.5) 10 / NEW 009687		INTERNATIONAL APPLICATION NO PCT/JP00/03744	ATTORNEY'S DOCKET NUMBER 1422-0509P
<p><input checked="" type="checkbox"/> The following fees are submitted:</p> <p>BASIC NATIONAL FEE (37 CFR 1.492(a)(1)-(5):</p> <p>Neither international preliminary examination fee (37 CFR 1.482) nor international search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) paid to USPTO and International Search Report not prepared by the EPO or JPO. \$1,040.00</p> <p>International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) not paid to USPTO but International Search Report prepared by the EPO or JPO \$890.00</p> <p>International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) not paid to USPTO but international search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) paid to USPTO. \$740.00</p> <p>International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) paid to USPTO but all claims did not satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4). \$710.00</p> <p>International preliminary examination fee (37 CFR 1.482) paid to USPTO and all claims satisfied provisions of PCT Article 33(1)-(4). \$100.00</p> <p>ENTER APPROPRIATE BASIC FEE AMOUNT =</p>		CALCULATIONS	PTO USE ONLY
<p>Surecharge of \$130.00 for furnishing the oath or declaration later than <input type="checkbox"/> 20 <input type="checkbox"/> 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(e)).</p>		\$ 0	
3 CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE
Total Claims	7 - 20 =	0	X \$18.00
Independent Claims	1 - 3 =	0	X \$84.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)		None	+ \$280.00
		TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =	
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. The fees indicated above are reduced by 1/2.		\$ 890.00	
		SUBTOTAL =	
<p>Processing fee of \$130.00 for furnishing the English translation later than <input type="checkbox"/> 20 <input type="checkbox"/> 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(f)).</p>		\$ 0	
		TOTAL NATIONAL FEE =	
<p>Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). \$40.00 per property</p>		\$ 40.00	
		TOTAL FEES ENCLOSED =	
		Amount to be: refunded	\$
		charged	\$
<p>a. <input checked="" type="checkbox"/> A check in the amount of \$ 930.00 to cover the above fees is enclosed.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> Please charge my Deposit Account No. _____ in the amount of \$ _____ to cover the above fees. A duplicate copy of this sheet is enclosed.</p> <p>c. <input checked="" type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. <u>02-2448</u>.</p>			
<p>NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.494 or 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the application to pending status.</p>			
<p>Send all correspondence to: Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP or Customer No. 2292 P.O. Box 747 Falls Church, VA 22040-0747 (703) 205-8000</p>			
Date: December 13, 2001		By <u>Gerald M. Murphy, Jr., #28,977</u> Gerald M. Murphy, Jr., #28,977	
/cgc			

PATENT
1422-0509P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: FUJIKAKE, Masato et al.
Int'l. Appl. No.: PCT/JP00/03744
Appl. No.: New Group:
Filed: December 13, 2001 Examiner:
For: CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

PRELIMINARY AMENDMENT

BOX PATENT APPLICATION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

December 13, 2001

Sir:

The following Preliminary Amendments and Remarks are respectfully submitted in connection with the above-identified application.

AMENDMENTS

IN THE SPECIFICATION:

Please amend the specification as follows:

Before line 1, insert --This application is the national phase under 35 U.S.C. § 371 of PCT International Application No. PCT/JP00/03744 which has an International filing date of June 8, 2000, which designated the United States of America.--

REMARKS

The specification has been amended to provide a cross-reference to the previously filed International Application.

Entry of the above amendments is earnestly solicited. An early and favorable first action on the merits is earnestly solicited.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. § 1.16 or under 37 C.F.R. § 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By M/J/Murphy #36,623

Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/cqc
1422-0509P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

(Rev. 11/13/01)

DESCRIPTION

CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

5 TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a carboxyl group-containing polymer composition. More specifically, the present invention relates to a carboxyl group-containing polymer composition showing excellent solubility in water and giving the aqueous solution excellent thickening property, which can be suitably used as a thickener for various aqueous solutions.

BACKGROUND ART

Cross-linked carboxyl-group containing polymers have been conventionally used as thickeners for various aqueous solutions. As these cross-linked carboxyl-group containing polymers, there have been known, for instance, a copolymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid with a polyallyl ether (U.S. Patent No. 2,923,692); a copolymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid with hexaallyltrimethylene trisulfone (U.S. Patent No. 2,958,679); a copolymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid with triallyl phosphate (U.S. Patent No. 3,426,004); a copolymer of an α,β -unsaturated carboxylic acid with glycidyl methacrylate or the like (Japanese Patent Laid-Open No. Sho 58-84819); and the like.

These cross-linked carboxyl group-containing polymers have been used for applications such as thickeners and suspension stabilizers for emulsions and suspensions by dissolving the polymer in water and neutralizing the solution

with an alkali to give a neutralized viscous solution.

In order to use the above-mentioned cross-linked carboxyl group-containing polymer for these applications, it is necessary to prepare a homogeneous aqueous solution of the polymer. However, when the cross-linked carboxyl-containing polymer is dissolved in water, undissolved powder lumps tend to be generated, and once the undissolved powder lumps are generated, a gel-like layer is formed on its surface. Therefore, there are some defects such that the rate of penetration of water into the internal of the polymer is delayed, thereby making it difficult to obtain a homogeneous solution. Therefore, when the above-mentioned cross-linked carboxyl group-containing polymer is used, there is necessitated gradual addition of the cross-linked carboxyl-group containing polymer to water under high-speed agitation, which is an operation low in production efficiency, in order to prevent the generation of undissolved powder lumps, and in some cases, there is a defect such that a specialized dissolving device for prevention of the generation of undissolved powder lumps is necessitated.

In addition, the higher the viscosity of the above-mentioned neutralized viscous solution is, the wider the applications for thickeners become, and the amount of the viscous solution can be reduced. Therefore, in recent years, it has been earnestly desired to develop a polymer for thickeners giving high viscosities.

DISCLOSURE OF INVENTION

The present invention has been accomplished in view of the above-mentioned prior art. An object of the present invention is to provide a carboxyl

group-containing polymer composition showing excellent solubility in water and giving an excellent thickening property to a neutralized viscous solution obtained by neutralizing the aqueous solution of the polymer with an alkali.

The present invention relates to a carboxyl group-containing polymer composition comprising 100 parts by weight of a carboxyl group-containing polymer (A) prepared by copolymerizing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups; and 0.01 to 20 parts by weight of at least one compound (B) selected from an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, and an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The carboxyl group-containing polymer (A) is prepared by copolymerizing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups.

The α,β -unsaturated carboxylic acid (a) is not limited to specified ones, and includes, for instance, olefinic unsaturated carboxylic acids having 3 to 5 carbon atoms such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid, itaconic acid and fumaric acid; and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds. Among them, acrylic acid is preferable because acrylic acid is inexpensive and readily available, and moreover is excellent in water-solubility itself. Also, acrylic acid gives high transparency to a neutralized viscous solution obtained by dissolving the carboxyl group-containing polymer composition in water and neutralizing the solution as described below.

It is desired that the amount of the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) in

the carboxyl group-containing polymer composition (A) is not less than 90% by weight, preferably not less than 97% by weight, from the viewpoint of suppressing the generation of an insoluble gel in the neutralized viscous solution prepared by using the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention, and that the amount is not more than 99.99% by weight, preferably not more than 99.95% by weight, from the viewpoint of improving the thickening property of the above-mentioned neutralized viscous solution. The preferred amount of the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) is 90 to 99.99% by weight, more preferably 97 to 99.95% by weight.

The compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups is not limited to specified ones, as long as the compound can be dissolved in an inert solvent mentioned below, and includes, for instance, acrylate esters in which at least two groups of a polyol, such as ethylene glycol, propylene glycol, polyoxyethylene glycol, polyoxypropylene glycol, glycerol, polyglycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, saccharose or sorbitol, are substituted with acrylic acid; methacrylate esters in which at least two groups of a polyol are substituted with methacrylic acid; allyl ethers in which at least two groups of a polyol are substituted; diallyl phthalate, triallyl phosphate, allyl methacrylate, tetraallyloxyethane, triallyl cyanurate, divinyl adipate, vinyl crotonate, 1,5-hexadiene, divinylbenzene, and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds. Among them, at least one of pentaerythritol tetraallyl ether, tetraallyloxyethane, triallyl phosphate and polyallyl saccharose is preferable, from the viewpoints of giving high thickening property and imparting high suspension stability to an emulsion, a suspension or the like in a small amount.

It is desired that the amount of the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups in the carboxyl group-containing polymer composition (A) is not less than 0.01% by weight, preferably not less than 0.05% by weight, from the viewpoint of improving the thickening property of the neutralized viscous solution prepared by using the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention, and that the amount is not more than 10% by weight, preferably not more than 3% by weight, from the viewpoint of suppressing the generation of an insoluble gel in the above-mentioned neutralized viscous solution. The preferred amount of the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups is 0.01 to 10% by weight, more preferably 0.05 to 3% by weight.

When the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) is copolymerized with the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups, there can be added an α,β -unsaturated compound other than the above-mentioned α,β -unsaturated carboxylic acid (a) as a monomer component of the carboxyl group-containing polymer (A), from the viewpoints of increasing thickening property and improving stability of an emulsion or suspension.

The kinds of the above-mentioned α,β -unsaturated compounds are not limited to specified ones. Concrete examples of the α,β -unsaturated compounds include acrylate esters such as alkyl acrylates having an alkyl group of 1 to 30 carbon atoms, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, isopropyl acrylate, butyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethyl acrylate, decyl acrylate, lauroyl acrylate and stearyl acrylate, and epoxy group-containing acrylates such as glycidyl acrylate; their corresponding methacrylate esters; glycidyl ethers such as vinyl glycidyl ether, isopropenyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether and butenyl glycidyl ether;

acrylamides such as acrylamide, N-methylacrylamide, N-ethylacrylamide and N-t-butylacrylamide; their corresponding methacrylamides; vinyl esters such as vinyl acetate, vinyl propionate and vinyl benzoate; and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

5 It is desired that the amount of the above-mentioned α,β -unsaturated compound on the basis of 100 parts by weight of the total amount of the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) and the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups is not less than 0.1 parts by weight, preferably not less than 1 part by weight, from the viewpoints of increasing thickening property and improving stability of an emulsion or suspension by the addition of the α,β -unsaturated compound, and the amount is not more than 20 parts by weight, preferably not more than 10 parts by weight, from the viewpoint of the avoidance of a drastic decrease of the thickening property. The preferred amount of the α,β -unsaturated compound is 0.1 to 20 parts by weight, more preferably 1 to 10 parts by weight.

10 The compound (B) is at least one of an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, and an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid. The ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, and the alkylene oxide adduct of an ester 15 (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid can be used alone or in admixture of at least two kinds.

20 The polyhydric alcohol used in the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is not limited to specified ones. Preferred examples of the polyhydric alcohol include polyhydric alcohols selected from the group 25 consisting of glycerol, polyglycerol, sorbitol and sorbitan. These can be used

alone or in admixture of at least two kinds.

In addition, the preferred examples of the fatty acid in the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include fatty acids selected from the group consisting of stearic acid, isostearic acid and oleic acid. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Representative examples of the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include an ester obtained from glycerol or polyglycerol, and a fatty acid having 10 to 30 carbon atoms. These can be used alone or in admixture of at least two kinds. Among them, an ester obtained from glycerol or polyglycerol, and stearic acid, isostearic acid or oleic acid is preferable.

Concrete examples of a stearate ester include glyceryl stearate, glyceryl distearate, glyceryl tristearate, diglyceryl stearate, tetraglyceryl stearate, tetraglyceryl tristearate, tetraglyceryl pentastearate, hexaglyceryl stearate, hexaglyceryl tristearate, hexaglyceryl pentastearate, decaglyceryl stearate, decaglyceryl distearate, decaglyceryl tristearate, decaglyceryl pentastearate, decaglyceryl heptastearate, decaglyceryl decastearate, and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Concrete examples of an isostearate ester include glyceryl isostearate, diglyceryl isostearate, decaglyceryl isostearate, decaglyceryl diisostearate, decaglyceryl triisostearate, decaglyceryl pentaisostearate, decaglyceryl heptaisostearate, decaglyceryl decaisostearate, and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Concrete examples of an oleate ester include glyceryl oleate, glyceryl dioleate, glyceryl trioleate, diglyceryl oleate, diglyceryl dioleate, tetraglyceryl oleate, tetraglyceryl pentaoleate, hexaglyceryl oleate, hexaglyceryl pentaoleate,

decaglyceryl oleate, decaglyceryl dioleate, decaglyceryl trioleate, decaglyceryl pentaoleate, decaglyceryl heptaoleate, decaglyceryl decaoleate, and the like.

These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Among the esters (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, decaglyceryl decaoleate, decaglyceryl pentaoleate, decaglyceryl diisostearate, decaglyceryl oleate, hexaglyceryl oleate, tetraglyceryl stearate, diglyceryl oleate and glyceryl trioleate are preferable, because a carboxyl group-containing polymer composition having a desired water solubility can be obtained in a small amount, and a thickening effect is imparted to a neutralized viscous solution prepared by dissolving the carboxyl group-containing polymer composition in water, with maintaining high transparency of the neutralized viscous solution.

The alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is an alkylene oxide adduct of the above-mentioned ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid.

The polyhydric alcohol used in the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is not limited to specified ones. Preferred examples of the polyhydric alcohol used in the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include polyhydric alcohols selected from the group consisting of glycerol, polyglycerol, sorbitol and sorbitan. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

The preferred examples of the fatty acid in the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include fatty acids selected from the group consisting of stearic acid, isostearic acid and oleic acid.

These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

The ester obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid used in the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include an ester obtained from stearic acid, isostearic acid or oleic acid; castor oil; castor oil derivatives; and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

The preferred examples of an oxyalkylene chain in the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include an oxyalkylene chain represented by the formula (I):



wherein R¹ is hydrogen atom, methyl group or ethyl group; and n is an integer of 1 to 100.

Representative examples of the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid include polyoxyethylene sorbitol fatty acid esters, polyoxyethylene castor oil derivatives, polyoxyethylene hydrogenated castor oil derivatives, polyoxyethylene glycerol fatty acid esters, and the like.

Concrete examples of the above-mentioned polyoxyethylene sorbitol fatty acid esters include a polyoxyethylene sorbitol tetraoleate; polyoxyethylene sorbitol pentaoleate; polyoxyethylene sorbitol isostearate; polyoxyethylene sorbitol hexastearate; and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Concrete examples of the above-mentioned polyoxyethylene castor oil derivatives and polyoxyethylene hydrogenated castor oil derivatives include

polyoxyethylene castor oil, polyoxyethylene hydrogenated castor oil, polyoxyethylene hydrogenated castor oil laurate, polyoxyethylene hydrogenated castor oil isostearate, polyoxyethylene hydrogenated castor oil triisostearate, and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Concrete examples of the above-mentioned polyoxyethylene glycerol fatty acid esters include polyoxyethylene glyceryl monostearate, polyoxyethylene glyceryl distearate, polyoxyethylene glyceryl tristearate, polyoxyethylene glyceryl oleate, polyoxyethylene glyceryl dioleate, polyoxyethylene glyceryl trioleate, polyoxyethylene glyceryl isostearate, polyoxyethylene glyceryl diisostearate, polyoxyethylene glyceryl triisostearate, and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds.

Among the alkylene oxide adducts of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, polyoxyethylene hydrogenated castor oil, polyoxyethylene castor oil, polyoxyethylene hydrogenated castor oil isostearate, polyoxyethylene hydrogenated castor oil triisostearate, and polyoxyethylene sorbitol tetraoleate are preferable, because a carboxyl group-containing polymer composition having a desired water solubility can be obtained in a small amount, and a thickening effect is imparted to a neutralized viscous solution prepared by dissolving the carboxyl group-containing polymer composition, with maintaining high transparency of the neutralized viscous solution.

The amount of the compound (B) which is at least one of the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid on the basis of 100 parts by weight of the carboxyl group-containing polymer composition (A), is not less than 0.01 parts by weight, preferably not less than

0.1 parts by weight, from the viewpoint of improving solubility of the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention in water, and the amount is not more than 20 parts by weight, preferably not more than 10 parts by weight, from the viewpoint of sufficiently exhibiting the thickening effect of the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention. The amount of the compound (B) is 0.01 to 20 parts by weight, preferably 0.1 to 10 parts by weight.

The process for preparing the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention is not limited to specified ones. The carboxyl group-containing polymer composition of the present invention can be, for instance, prepared by the following methods:

- (1) a process for polymerizing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups in the coexistence of an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and/or an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in a desired amount from an initial stage of the polymerization;
- (2) a process comprising mixing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups, and polymerizing the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups, with continuously adding an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and/or an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid to the resulting mixture;
- (3) a process comprising previously polymerizing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with a compound (b) having at least two ethylenic

unsaturated groups to give a slurry, and after the termination of the polymerization, adding an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and/or an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid to the resulting slurry; and

- 5 (4) a process comprising mixing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a), with an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and/or an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid; and thereafter carrying out the polymerization, with continuously adding a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups to the
- 10 resulting mixture.

More specifically, for instance, in the above-mentioned process (1), a reaction vessel equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen gas inlet tube and a reflux condenser is charged with an α,β -unsaturated carboxylic acid (a), a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups, an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and/or an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, a radical polymerization initiator and an inert solvent, each component being previously weighed to a desired amount.

The contents inside the reaction vessel are mixed with stirring, to have a homogeneous composition. Thereafter, in order to remove oxygen gas contained in the upper space of the reaction vessel and dissolved oxygen dissolved in the contents, nitrogen gas is blown into the contents. The polymerization reaction can be carried out by heating at 20° to 120°C, preferably 30° to 90°C with a warm bath or the like. The polymerization reaction is usually terminated at 2 to 25 10 hours.

After the termination of the polymerization reaction, an inert solvent is distilled from the reaction solution, with heating the reaction mixture under reduced pressure or normal pressure, whereby a carboxyl group-containing polymer composition can be obtained in the form of fine white powders.

It is desired that the total charged amount of the α,β -unsaturated carboxylic acid and the compound having at least two ethylenic unsaturated groups in the entire charged amounts of the α,β -unsaturated carboxylic acid (a), the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups, the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, the radical polymerization initiator and the inert solvent is not less than 1% by weight, preferably not less than 5% by weight, from the viewpoints of increasing volume efficiency and improving productivity, and that the amount is not more than 30% by weight, preferably not more than 25% by weight, from the viewpoints of the avoidance of the increase in the viscosity of the slurry which is caused by the remarkable precipitation of the polymer in the progress of the polymerization reaction, and smooth progress of the reaction. The preferred total charged amount is 1 to 30% by weight, more preferably 5 to 25% by weight.

The inert solvent is not limited to specified ones, as long as the solvent dissolves the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) and the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups, but does not dissolve the resulting carboxyl group-containing polymer composition. Representative examples of the inert solvent include aliphatic hydrocarbons having 2 to 8 carbon atoms which may be substituted with a halogen, such as ethylene dichloride, normal pentane, normal hexane, isohexane, normal heptane, normal octane and

isoctane; alicyclic hydrocarbons having 5 to 7 carbon atoms, such as cyclopentane, methyl cyclopentane, cyclohexane and methyl cyclohexane; aromatic hydrocarbons which may be substituted with a halogen, such as benzene, toluene, xylene and chlorobenzene; alkyl acetates such as ethyl acetate and isopropyl acetate; ketone compounds such as methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; and the like. These can be used alone or in admixture of at least two kinds. Among these inert solvents, ethylene dichloride, normal hexane, cyclohexane, normal heptane and ethyl acetate are preferable, from the viewpoints of stable quality and easy availability.

The kinds of the radical polymerization initiator are not limited to specified ones. Concrete examples thereof include α,α' -azoisobutyronitrile, 2,2'-azobis-2,4-dimethylvaleronitrile, dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, cumene hydroperoxide, tertiary butyl hydroperoxide, and the like.

The amount of the radical polymerization initiator cannot be absolutely determined, because the amount differs depending upon its kinds, reaction temperature and the like. It is desired that the amount of the radical initiator on the basis of a total amount of the α,β -unsaturated carboxylic acid and the compound having at least two ethylenic unsaturated groups is usually not less than 0.1% by weight, preferably not less than 0.3% by weight, from the viewpoint of increasing the polymerization reaction rate, and that the amount is usually not more than 10% by weight, preferably not more than 3% by weight, in order that removal of heat can be facilitated during the polymerization reaction. The preferred amount of the radical polymerization initiator is 0.1 to 10% by weight, more preferably 0.3 to 3% by weight.

It is preferable that oxygen is previously removed from the reaction system, because the existence of oxygen during the reaction would impair the reaction. Therefore, it is preferable that the atmosphere during the reaction is, for instance, an inert gas atmosphere such as nitrogen gas or argon gas, from the viewpoint of avoidance of influence by the oxygen.

Thus, the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention is obtained. A neutralized viscous solution can be obtained by, for instance, dissolving the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention in water, and thereafter adjusting the pH of the aqueous solution to 4 to 11 with a base such as sodium hydroxide or triethanolamine. This neutralized viscous solution has excellent thickening property as compared with that prepared by using a conventional cross-linked carboxyl group-containing polymer.

Further, the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention is less likely to generate undissolved powder lumps when dissolved in water, as compared to that of a conventional cross-linked carboxyl group-containing polymer, and the polymer composition shows excellent solubility in water. Also, since the viscosity of the aqueous solution before neutralization is very low, the polymer composition can be dissolved in water in a high concentration.

Although the function for exhibiting the excellent solubility of the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention as described above has not yet been clarified at present, it is probably assumed to be as follows: An ether bond or hydroxyl group of the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, or an ethylene oxide group of the alkylene

oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, and carboxyl group of the carboxyl group-containing polymer associate to form a molecular aggregate, and an adjacent hydrophobic group (hydrocarbon compound) partially makes the carboxyl group-containing polymer hydrophobic, so that initial hydration of the carboxyl group-containing polymer is suppressed. As a result, there is exhibited an excellent solubility such that undissolved powder lumps do not tend to be generated.

Although the function for exhibiting the high thickening effect of the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention as described above has not yet been clarified at present, it is probably assumed to be as follows. The ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid or the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid properly forms a three-dimensional structure with hydrogen bond or ionic bond and the like, and thereby the carboxyl group-containing polymer would exhibit a higher thickening effect, as compared to the case where the carboxyl group-containing polymer is used alone.

EXAMPLES

Next, present invention will be explained in further detail below on the basis of the following Examples, without intending to limit the present invention thereto.

Example 1

A 500-mL four-necked flask equipped with a stirrer, a thermometer, a nitrogen gas inlet tube and a reflux condenser was charged with 60 g of acrylic

acid as an α,β -unsaturated carboxylic acid (a), 0.42 g of pentaerythritol tetraallyl ether as a compound (b) having at least two ethylenically unsaturated groups, 3.0 g of polyoxyethylene castor oil (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of CO-3; adduct with 3 moles of ethylene oxide) as an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, 0.009 g of azobisisobutyronitrile and 375 g of ethylene dichloride.

The mixture was mixed with stirring, and thereafter nitrogen gas was blown into the solution at a flow rate of 100 ml/minute for 1 hour in order to remove oxygen gas existing in the upper space of the flask and oxygen dissolved in the resulting solution. Subsequently, a polymerization reaction was carried out for 3 hours by heating the solution to 70° to 75°C under nitrogen gas atmosphere.

After the termination of the polymerization reaction, the slurry formed was heated to about 110°C, and ethylene dichloride was distilled, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

Dissolving time without stirring and dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, viscosity of the solution and viscosity of the neutralized viscous solution were determined by the following methods. The results are shown in Table 1.

(1) Dissolving Time Without Stirring

A 500-ml beaker is charged with 298.5 g of ion-exchanged water, and 1.5 g of a carboxyl group-containing polymer composition is supplied to the beaker at once without stirring. Thereafter, the dissolving state is visually observed, and the time period necessitated for changing white powders of the

carboxyl group-containing polymer composition into transparent is determined.

(2) Dissolving Time With Stirring

A 500-ml beaker is charged with 298.5 g of ion-exchanged water. The water is stirred at a rotational speed of 300 rpm using a stirrer equipped with 4 impeller paddles (diameter of impeller: 50 mm), and 1.5 g of a carboxyl group-containing polymer composition is supplied to the beaker at once. Thereafter, the dissolving state is visually observed, and the time period necessitated for changing white powders of the carboxyl group-containing polymer composition into transparent is determined.

(3) Viscosity of Solution

The viscosity of a 0.5% by weight solution obtained when determining the dissolving time with stirring as described in the above item (2) is determined at 25°C using a Brookfield type rotational viscometer at 20 rpm.

(4) Viscosity of Neutralized Viscous Solution

A 0.5% by weight solution obtained when determining the dissolving time with stirring as described in the above item (2) was neutralized with sodium hydroxide to pH 7, to give a neutralized viscous solution.

The viscosity of this neutralized viscous solution is determined at 25°C using a Brookfield type rotational viscometer at 20 rpm.

Examples 2 and 3

The same procedures as in Example 1 were carried out except that the

amount of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1 was changed to 0.6 g (Example 2) or 6.0 g (Example 3), to give 60 g (Example 2) or 67 g (Example 3) of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.

Example 4

A 500-ml four-necked flask equipped with a stirrer, a dropping funnel, a thermometer, a nitrogen gas inlet tube and a reflux condenser was charged with 40 g of acrylic acid as an α,β -unsaturated carboxylic acid (a), 3.0 g of polyoxyethylene castor oil (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of CO-3; adduct with 3 moles of ethylene oxide) as an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, 0.14 g of azobisisobutyronitrile and 223 g of normal hexane. The mixture was homogeneously mixed with stirring, and thereafter nitrogen gas was blown into the solution at a flow rate of 100 ml/minute for 1 hour in order to remove oxygen existing in the upper space of the flask and oxygen dissolved in the resulting solution. Subsequently, the solution was heated to 55° to 60°C under nitrogen gas atmosphere, and a mixed solution consisting of 0.45 g of polyallyl saccharose as a compound (b) having at least two ethylenically unsaturated groups and 10 g of normal hexane was added dropwise to the flask over a period of about 2 hours. Thereafter, the polymerization reaction was

carried out for 1 hour.

After the termination of the polymerization reaction, the slurry formed was heated to about 110°C, and normal hexane was distilled, to give 40 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine
5 powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.
10

Example 5

The same procedures as in Example 4 were carried out except that 2.0 g of diglyceryl monooleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of DGMO-90) was used as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 4, to give 40 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.
15

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.
20

Comparative Example 1

The same procedures as in Example 1 were carried out except that the polyoxyethylene castor oil used in Example 1 was not used, to give 60 g of a
25

carboxyl group-containing polymer in the form of white fine powders. The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of this carboxyl group-containing polymer, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner
5 as in Example 1. The results are shown in Table 1.

Comparative Examples 2 and 3

The same procedures as in Example 1 were carried out except that the amount of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1 was changed to
10 0.005 g (Comparative Example 2) or 15 g (Comparative Example 3), to give 60 g (Comparative Example 2) or 77 g (Comparative Example 3) of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders. The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of this carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner
15 as in Example 1. The results are shown in Table 1.

Table 1

Example Nos.	Dissolving Time		Viscosity of Solution (mPa•s)	Viscosity of Neutralized Viscous Solution (mPa•s)
	Without Stirring (min.)	With Stirring (min.)		
Example 1	20	3	2	59000
Example 2	70	10	8	49000
Example 3	15	2	0.8	45000
Example 4	35	5	5	38500
Example 5	20	3	2	36500
Comparative Example 1	1000	150	680	38000
Comparative Example 2	960	145	680	38000
Comparative Example 3	15	2	0.1	26000

It can be seen clear from the results shown in Table 1 that according to the processes of Examples 1 to 5, there can be obtained a carboxyl group-containing polymer composition showing short dissolving time even without stirring, giving a resulting solution a very low viscosity, and giving a very high viscosity to a neutralized viscous solution prepared by neutralizing this solution, since a given amount of an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid or an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is used.

Example 6

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of a polyoxyethylene hydrogenated castor oil (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of HCO-10; adduct with 10 moles of ethylene oxide) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 61 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Example 7

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of polyoxyethylene hydrogenated castor oil isostearate (manufactured by NOF CORPORATION under the trade name of UNIOX HC-40 MIS; adduct with 10 moles of ethylene oxide) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 61 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Example 8

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of

polyoxyethylene sorbitol tetraoleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of GO-4; adduct with 6 moles of ethylene oxide) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 61 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Example 9

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of polyoxyethylene sorbitol hexastearate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of GS-6; adduct with 6 moles of ethylene oxide) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 61 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Example 10

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of polyoxyethylene glyceryl monooleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS

CO., LTD. under the trade name of TMGO-15; adduct with 15 moles of ethylene oxide) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 61 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

5 The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

10 Example 11

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of polyoxyethylene hydrogenated castor oil triisostearate (trade name: RWIS-360; adduct with 60 moles of ethylene oxide; manufactured by Nihon Emulsion Co., Ltd.) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 61 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

15 The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

20 Example 12

The same procedures as in Example 1 were carried out except that a mixture of 1.5 g of polyoxyethylene hydrogenated castor oil triisostearate (manufactured by Nihon Emulsion Co., Ltd.. under the trade name of RWIS-360;

adduct with 60 moles of ethylene oxide) and 1.5 g of polyoxyethylene castor oil (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of CO-3; adduct with 3 moles of ethylene oxide) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 62 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Example 13

The same procedures as in Example 1 were carried out except that a mixture of 1.5 g of polyoxyethylene hydrogenated castor oil triisostearate (manufactured by Nihon Emulsion Co., Ltd. under the trade name of RWIS-360; adduct with 60 moles of ethylene oxide) and 1.5 g of decaglyceryl pentaoleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of Decaglyn-5-0) as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 62 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Example 14

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 57.6 g of acrylic acid was used as an α,β -unsaturated carboxylic acid (a), and 2.4 g of lauroyl methacrylate was used as an α,β -unsaturated compound, to give 63 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Comparative Example 4

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of stearyl alcohol (reagent) was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Table 2

Example Nos.	Dissolving Time		Viscosity of Solution (mPa•s)	Viscosity of Neutralized Viscous Solution (mPa•s)
	Without Stirring (min.)	With Stirring (min.)		
Example 6	50	7	10	53000
Example 7	40	6	12	51000
Example 8	30	4	10	55000
Example 9	80	12	30	58000
Example 10	50	7	12	56000
Example 11	7	3	2	58000
Example 12	18	3	6	51000
Example 13	14	2	4	52500
Example 14	30	14	30	48500
Comparative Example 4	1000	150	600	40000

It can be seen from the results shown in Table 2 that according to Examples 6 to 12, there can be obtained a carboxyl group-containing polymer composition showing short dissolving time even without stirring, giving a resulting solution a very low viscosity, and giving a neutralized viscous solution prepared by neutralizing this solution a very high viscosity as in the case of Example 1, even when a polyoxyethylene hydrogenated castor oil, an polyoxyethylene hydrogenated castor oil isostearate, polyoxyethylene sorbitol tetraoleate, polyoxyethylene sorbitol hexastearate, polyoxyethylene glyceryl monooleate, polyoxyethylene hydrogenated castor oil triisostearate or polyoxyethylene castor oil triisostearate is used in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1 as an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained

from a polyhydric alcohol and a fatty acid, as compared with Comparative Example 4 where a conventionally used polyhydric alcohol (stearyl alcohol) is used.

In addition, according to Example 13, it can be seen that there can be obtained a carboxyl group-containing polymer composition showing short dissolving time even without stirring, giving a resulting solution a very low viscosity, and a neutralized viscous solution prepared by neutralizing this solution a very high viscosity as in the case of Example 1, even when an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid and an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid are used together.

Also, according to Example 14, it can be seen that there can be obtained, a carboxyl group-containing polymer composition showing short dissolving time even without stirring, giving a resulting solution a very low viscosity, and giving a neutralized viscous solution prepared by neutralizing this solution a very high viscosity as in the case of Example 1, even when lauroyl methacrylate is used together as an α,β -unsaturated compound.

Example 15

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of decaglyceryl decaoleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of Decaglyn-10-O) was added as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

5

Example 16

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of decaglyceryl pentaoleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of Decaglyn-5-O) was added as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

10

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

15

Example 17

20

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of decaglyceryl monooleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of Decaglyn-1-O) was added as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

25

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring

of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

5 Example 18

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of hexaglyceryl monooleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of Hexaglyn-1-O) was added as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

10 The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

15 Example 19

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of diglyceryl monooleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of DGMO-90) was added as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

20 The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of

the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

Example 20

5 The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of glyceryl dioleate (manufactured by NIKKO CHEMICALS CO., LTD. under the trade name of DGO-80) was added as an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 60 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

10 The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

15 Comparative Example 5

20 The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of glycerol was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 59 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

25 The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

Comparative Example 6

The same procedures as in Example 1 were carried out except that 3.0 g of hexaglycerol was added in place of the polyoxyethylene castor oil used in Example 1, to give 59 g of a carboxyl group-containing polymer composition in the form of white fine powders.

The dissolving time without stirring and the dissolving time with stirring of the resulting carboxyl group-containing polymer composition, the viscosity of the solution and the viscosity of the neutralized viscous solution were determined in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 3.

Table 3

Example Nos.	Dissolving Time		Viscosity of Solution (mPa•s)	Viscosity of Neutralized Viscous Solution (mPa•s)
	Without Stirring (min.)	With Stirring (min.)		
Example 15	20	3	2	66000
Example 16	20	3	2	58000
Example 17	40	6	10	58000
Example 18	35	5	20	57000
Example 19	35	5	150	58000
Example 20	35	5	10	50000
Comparative Example 5	935	130	940	42000
Comparative Example 6	900	120	840	40000

It can be seen from the results shown in Table 3 that there can be obtained a carboxyl group-containing polymer composition showing short dissolving time

in any cases of stirring and not stirring, giving a resulting solution a very low viscosity, and giving a neutralized viscous solution prepared by neutralizing this solution a very high viscosity, when various esters (c) obtained from polyhydric alcohols and fatty acids are used in place of the alkylene oxide adduct of an ester
5 (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid used in Example 1.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

Since the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention exhibits excellent solubility in water, there is exhibited an excellent effect that the dissolving time can be remarkably shortened without using a specialized dissolving device.
10

In addition, when an aqueous solution prepared by dissolving the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention in water is neutralized with a proper base, a neutralized viscous solution having a very high viscosity is obtained.
15

Therefore, the carboxyl group-containing polymer composition of the present invention can be suitably used as a thickening agent for various aqueous solutions.

CLAIMS

1. A carboxyl group-containing polymer composition comprising 100 parts by weight of a carboxyl group-containing polymer (A) prepared by copolymerizing an α,β -unsaturated carboxylic acid (a) with a compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups; and 0.01 to 20 parts by weight of at least one compound (B) selected from an ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid, and an alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid.
- 10 2. The carboxyl group-containing polymer composition according to claim 1, wherein the α,β -unsaturated carboxylic acid (a) is acrylic acid.
- 15 3. The carboxyl group-containing polymer composition according to claim 1, wherein the compound (b) having at least two ethylenic unsaturated groups is at least one compound selected from pentaerythritol tetraallyl ether, tetraallyloxyethane, triallyl phosphate and polyallyl saccharose.
- 20 4. The carboxyl group-containing polymer composition according to claim 1, wherein the polyhydric alcohol used in the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is a polyhydric alcohol selected from the group consisting of glycerol, polyglycerol, sorbitol and sorbitan.
- 25 5. The carboxyl group-containing polymer composition according to claim 4, wherein the ester (c) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is an

ester obtained from glycerol or polyglycerol, and stearic acid, isostearic acid or oleic acid.

6. The carboxyl group-containing polymer composition according to claim 1,

5 wherein the polyhydric alcohol used in the alkylene oxide adduct (d) of an ester obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is a polyhydric alcohol selected from the group consisting of glycerol, polyglycerol, sorbitol and sorbitan.

10 7. The carboxyl group-containing polymer composition according to claim 6,

wherein the alkylene oxide adduct of an ester (d) obtained from a polyhydric alcohol and a fatty acid is at least one compound selected from the group consisting of polyoxyethylene sorbitol fatty acid esters, polyoxyethylene castor oil derivatives, polyoxyethylene hydrogenated castor oil derivatives and

15 polyoxyethylene glycerol fatty acid esters.

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2000年12月21日(21.12.2000)

PCT

(10)国際公開番号
WO 00/77093 A1(51)国際特許分類⁷: C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

(21)国際出願番号: PCT/JP00/03744

(22)国際出願日: 2000年6月8日(08.06.2000)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願平11/168176 1999年6月15日(15.06.1999) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について):住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ):藤掛正人(FUJIKAKE, Masato) [JP/JP]. 浜本茂生(HAMAMOTO,

Shigeki) [JP/JP]. 川北知紀(KAWAKITA, Tomoki) [JP/JP]. 吉仲正豊(YOSHINAKA, Masatoyo) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).

(74)代理人:弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(84)指定国(広域):ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

(54)発明の名称:カルボキシル基含有重合体組成物

(57)Abstract: A carboxylated polymer composition which comprises (A) 100 parts by weight of a carboxylated polymer obtained by copolymerizing (a) an α , β -unsaturated carboxylic acid with (b) a compound having at least two ethylenically unsaturated groups and (B) 0.01 to 20 parts by weight of at least one of (c) a polyhydric alcohol/fatty acid ester and (d) an alkylene oxide adduct of a polyhydric alcohol/fatty acid ester. The composition has excellent solubility in water and is highly effective in thickening aqueous solutions. It is hence suitable for use as a thickener for various aqueous solutions.

(57)要約:

α , β -不飽和カルボン酸(a)とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体(A)100重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル(c)および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のうちの少なくとも1種の化合物(B)0.01~20重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。該カルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れたものであるので、種々の水溶液の増粘剤として好適に使用されうる。

WO 00/77093 A1

明細書

カルボキシル基含有重合体組成物

技術分野

本発明は、カルボキシル基含有重合体組成物に関する。さらに詳しくは、水への溶解性および水溶液の増粘性に優れ、各種水溶液の増粘剤として好適に使用し得るカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

背景技術

架橋型カルボキシル基含有重合体は、従来から各種水溶液の増粘剤として使用されている。これらの架橋型カルボキシル基含有重合体としては、例えば、アクリル酸などの α , β -不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体（米国特許第2 9 2 3 6 9 2号明細書）、 α , β -不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体（米国特許第2 9 5 8 6 7 9号明細書）、 α , β -不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体（米国特許第3 4 2 6 0 0 4号明細書）、 α , β -不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレートなどとの共重合体（特開昭5 8 - 8 4 8 1 9号公報）などが知られている。

これらの架橋型カルボキシル基含有重合体は、水に溶解させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、増粘剤、乳化物や懸濁物などの懸濁安定化剤などの用途に用いられている。

しかしながら、前記架橋型カルボキシル基含有重合体をこれらの用途に使用するためには、その均一な水溶液を調製する必要があるが、該架橋型カルボキシル基含有重合体を水に溶解させた際に塊状物（ママコ）が生成しやすく、いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなるので、均一な溶液を得ることが困難となるという欠点が

ある。従って、前記架橋型カルボキシル基含有重合体を用いる場合には、ママコの生成を防ぐために、高速攪拌下で徐々に架橋型カルボキシル基含有重合体を水中に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とするという欠点がある。

また、前記中和粘稠液の粘度が高いほど、増粘剤としての用途が広くなり、またその使用量の低減を図ることができるので、近年、高粘度を与える増粘剤用ポリマーの開発が待ち望まれている。

発明の開示

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、水への溶解性に優れ、その水溶液をアルカリで中和した後に得られる中和粘調液の増粘性に優れたカルボキシル基含有重合体組成物を提供することを目的とする。

本発明は、 α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体 (A) 100 重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも 1 種の化合物 (B) 0.01 ~ 20 重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

カルボキシル基含有重合体 (A) は、 α , β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを共重合させることによって得られる。

α , β -不飽和カルボン酸 (a) としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの炭素数 3 ~ 5 のオレフィン系不飽和カルボン酸などを挙げることができ、これらは

単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では、安価で入手が容易であり、それ自身が水溶性に優れ、また後述するように本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和することによって得られる中和粘稠液が高い透明性を有するようになることから、アクリル酸が好ましい。

カルボキシル基含有重合体（A）中における α , β -不飽和カルボン酸（a）の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、90重量%以上、好ましくは97重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、99.99重量%以下、好ましくは99.95重量%以下であることが望ましい。好ましい α , β -不飽和カルボン酸（a）の量は、90～99.99重量%であり、より好ましくは97～99.95重量%である。

エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）としては、後述の不活性溶媒に溶解しうるものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトールなどのポリオールの2置換以上のアクリル酸エステル類；前記ポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類；前記ポリオールの2置換以上のアリルエーテル類；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼンなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらの中では、少量で高い増粘性を付与し、乳化物、懸濁物などに高い懸濁安定性を付与することから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースの少なくとも1種が好ましい。

カルボキシル基含有重合体（A）中におけるエチレン性不飽和基を少なくとも

2個有する化合物（b）の量は、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を用いて調製された中和粘稠液の増粘性を向上させる観点から、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上とすることが望ましく、また前記中和粘稠液に不溶性のゲルが生成するのを抑制する観点から、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）の量は、0.01～10重量%であり、より好ましくは0.05～3重量%である。

なお、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）とを共重合させる際には、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる目的で、カルボキシル基含有重合体（A）のモノマー成分として、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）以外の α 、 β -不飽和化合物を配合することができる。

前記 α 、 β -不飽和化合物の種類には特に限定がない。その具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウロイルアクリレート、ステアリルアクリレートなどのアルキル基の炭素数が1～30のアルキルアクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレートなどのアクリル酸エステル類；これらに相当するメタクリル酸エステル類；ビニルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；これらに相当するメタクリルアミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類などを挙げることができ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記 α 、 β -不飽和化合物の量は、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）とエチ

ン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) の合計量 100 重量部に対して、該 α , β -不飽和化合物を添加することにより、増粘性を高めたり、乳化物や懸濁物の安定性を向上させる観点から、0.1 重量部以上、好ましくは 1 重量部以上とすることが望ましく、また増粘性が著しく低下することを回避する観点から、20 重量部以下、好ましくは 10 重量部以下であることが望ましい。好ましい α , β -不飽和化合物の量は、0.1 ~ 20 重量部であり、より好ましくは 1 ~ 10 重量部である。

化合物 (B) は、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも 1 種であり、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

多価アルコール脂肪酸エステル (c) における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

また、多価アルコール脂肪酸エステル (c) における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル (c) の代表例としては、グリセリンまたはポリグリセリンと、炭素数 10 ~ 30 の脂肪酸とのエステルが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。これらの中では、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルが好ましい。

ステアリン酸エステルの具体例としては、ステアリン酸グリセリル、ジステア

リン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、ステアリン酸ジグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペニタステアリン酸テトラグリセリル、ステアリン酸ヘキサグリセリル、トリステアリン酸ヘキサグリセリル、ペニタステアリン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸デカグリセリル、ジステアリン酸デカグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、ペニタステアリン酸デカグリセリル、ヘプタステアリン酸デカグリセリル、デカステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

イソステアリン酸エステルの具体例としては、イソステアリン酸グリセリル、イソステアリン酸ジグリセリル、イソステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、トリイソステアリン酸デカグリセリル、ペニタイソステアリン酸デカグリセリル、ヘプタイソステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

オレイン酸のエステルの具体例としては、オレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、オレイン酸ジグリセリル、ジオレイン酸ジグリセリル、オレイン酸テトラグリセリル、ペニタオレイン酸テトラグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ペニタオレイン酸ヘキサグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、ジオレイン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、ペニタオレイン酸デカグリセリル、ヘプタオレイン酸デカグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステル(c)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、デカオレイン酸デカグリセリル、ペニタオレイン酸

デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、オレイン酸デカグリセリル、オレイン酸ヘキサグリセリル、ステアリン酸テトラグリセリル、オレイン酸ジグリセリルおよびトリオレイン酸グリセリルが好ましい。

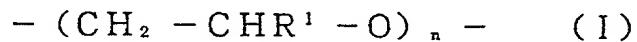
多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）は、前記多価アルコール脂肪酸エステル（c）のアルキレンオキサイド付加物である。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における多価アルコールには、特に限定がない。該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における多価アルコールの好適な例としては、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

また、該多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における好適な脂肪酸の例としては、ステアリン酸、イソステアリン酸およびオレイン酸からなる群より選ばれた脂肪酸が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）における多価アルコール脂肪酸エステルとしては、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸のエステル、ヒマシ油、ヒマシ油誘導体等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）におけるオキシアルキレン鎖の好適な例としては、式（I）：



（式中、R¹は水素原子、メチル基またはエチル基、nは1～100の整数を示す）

で表わされるオキシアルキレン鎖が挙げられる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）の代表例と

しては、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

前記ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステルの具体例としては、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ペンタオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、イソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビットなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体の具体例としては、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油などを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルの具体例としては、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、ジイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリルなどを挙げることができ、これら単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の中では、少量で目的とする水溶性を有するカルボキシル基含有重合体組成物が得られ、かつ該カルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解し、中和粘稠液の高い透明性を維持したまま増粘効果を付与することができることから、ポリオキシエチレン硬

化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油およびテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットが好ましい。

多価アルコール脂肪酸エステル（c）および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）のうちの少なくとも1種である化合物（B）の量は、カルボキシル基含有重合体（A）100重量部に対して、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の水への溶解性を向上させる観点から、0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上であり、また本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の増粘効果を十分に発現させる観点から、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。該化合物（B）の量は、0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物の製法には、特に限定がない。本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、以下の方法によって調製することができる。

(1) α , β -不飽和カルボン酸（a）およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）を重合させる際に、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を重合初期から共存させて重合する方法

(2) α , β -不飽和カルボン酸（a）およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）を混合した後、得られた混合物に多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を連続的に添加しながら、 α , β -不飽和カルボン酸（a）とエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）とを重合させる方法

(3) α , β -不飽和カルボン酸（a）およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）を先に重合させ、その重合が終了した後、得られたスラリーに多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪

酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を添加する方法

(4) α , β -不飽和カルボン酸（a）、ならびに多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を混合した後、得られた混合物にエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）を連続的に添加しながら重合させる方法

より具体的には、例えば、前記方法（1）において、攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた反応容器に、それぞれ予め所望量で秤量された、 α , β -不飽和カルボン酸（a）、エチレン性不飽和基を少なくとも2個以上有する化合物（b）、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および／または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）、ラジカル重合開始剤、ならびに不活性溶媒を仕込む。

反応容器内の内容物を攪拌し、均一な組成となるように混合した後、反応容器の上部空間に含まれている酸素ガスおよび内容物中に溶解している溶存酸素を除去するために、内容物中に窒素ガスを吹き込む。重合反応は、温浴などで20～120°C、好ましくは30～90°Cに加熱することによって行なうことができる。重合反応は、通常2～10時間で終了する。

重合反応終了後、減圧または常圧下、加熱することにより、反応溶液から不活性溶媒を留去することにより、カルボキシル基含有重合体組成物を白色微粉末として得ることができる。

α , β -不飽和カルボン酸（a）、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）、多価アルコール脂肪酸エステル（c）、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）、ラジカル重合開始剤および不活性溶媒の仕込み全量における α , β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物の合計仕込量は、容積効率を高め、生産性を向上させる観点から、1重量%以上、好ましくは5重量%以上であることが望ましく、また重合反応の進行に伴って重合体の析出が著しくなり、スラリーの粘度が高

くなるのを回避し、反応を円滑に進行させる観点から、30重量%以下、好ましくは25重量%以下であることが望ましい。好ましい合計仕込量は、1～30重量%であり、より好ましくは5～25重量%である。

不活性溶媒としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）は溶解するが、得られるカルボキシリ含有重合体組成物は溶解しない溶媒であればよく、特に限定がない。該不活性溶媒の代表例としては、エチレンジクロライド、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタンなどのハロゲン置換されていてもよい炭素数2～8の脂肪族炭化水素、シクロペタン、メチルシクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数5～7の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどのハロゲン置換されていてもよい芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸イソブロピルなどの酢酸アルキルエステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系化合物などが挙げられ、これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの不活性溶媒の中では、品質が安定しており、入手が容易である観点から、エチレンジクロライド、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ノルマルヘプタンおよび酢酸エチルが好ましい。

ラジカル重合開始剤の種類には特に限定がない。その具体例としては、 α 、 α' -アゾイソブチロニトール、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレオニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキサイド、第3級ブチルハイドロパーオキシドなどを挙げることができる。

ラジカル重合開始剤の量は、その種類や反応温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、 α 、 β -不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物の合計量に対して、重合反応速度を増大させる観点から、0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上とするこ

とが望ましく、また重合反応の際の除熱を容易に行なうことができるようにするために、10重量%以下、好ましくは3重量%以下であることが望ましい。好ましいラジカル重合開始剤の量は、0.1～10重量%であり、より好ましくは0.3～3重量%である。

なお、反応の際に酸素が存在していると、反応に悪影響を及ぼすため、あらかじめ反応系から酸素を除去しておくことが好ましい。したがって、反応時の雰囲気は、酸素による影響を回避する観点から、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

かくして本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が得られるが、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、例えば、水に溶解した後、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどの塩基でその水溶液のpHが4～11となるように調整することにより、中和粘稠液を得ることができる。この中和粘稠液は、従来の架橋型カルボキシル基含有重合体を用いて中和粘稠液を調製した場合と対比して、増粘性に優れたものである。

さらに、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水に溶解させても、従来の架橋型カルボキシル基重合体と対比して、ママコが発生しにくく、水に対する溶解性に優れ、しかも中和する前の水溶液の粘度が非常に小さいので、高濃度で水中に溶解させることができる。

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、このように優れた溶解性を発現する作用などは現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル(c)のエーテル結合もしくは水酸基または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)のエチレンオキサイド基と、カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基とが会合体を形成し、隣接する疎水性基(炭化水素化合物)がカルボキシル基含有重合体を部分的に疎水化するため、カルボキシル基含有重合体の初期の水和を抑制し、その結果、ママコが生成しにくいなどの優れた溶解性を実現するものと推測される。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物が、高い増粘効果を発現する作用などについても現時点では明らかではないが、おそらく、多価アルコール脂肪酸エステル（c）または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）が水素結合、イオン結合などでカルボキシル基含有重合体を適度に三次元化することに基づいて、カルボキシル基含有重合体を単独で使用した場合と対比して、より高い増粘効果を発現することに起因するものと推測される。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500mL容の4つ口フラスコ内に、 α 、 β -不飽和カルボン酸（a）としてアクリル酸60g、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物（b）としてペンタエリスリトリールテトラアリルエーテル0.42g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）としてポリオキシエチレンヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：CO-3、エチレンオキシド3モル付加物）3.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.009gおよびエチレンジクロライド375gを仕込み、攪拌し、混合した後、フラスコ内の上部空間に存在している酸素ガス、ならびに得られた溶液中に溶解している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを100mL/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、70～75°Cに加熱して3時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110°Cに加熱し、エチレンジクロライドを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を以下の方法によって測定した。その結果を表1に示す。

(1) 無攪拌溶解時間

容量 500 ml のビーカーにイオン交換水 298.5 g を入れ、攪拌せずにカルボキシル基含有重合体組成物 1.5 g を一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでに要する時間を測定する。

(2) 攪拌溶解時間

容量 500 ml のビーカーにイオン交換水 298.5 g を入れ、4枚羽根パドル（翼径 50 mm）を備えた攪拌機を用い、300 rpm の回転速度で攪拌し、カルボキシル基含有重合体組成物 1.5 g を一括で投入する。その後、溶解状態を目視により観察し、カルボキシル基含有重合体組成物の粒子が白色から透明になるまでの時間を測定する。

(3) 溶液粘度

前記(2)攪拌溶解時間を測定する際に生成した 0.5 重量% 溶液の粘度を B 型回転粘度計により 25°C、20 rpm で測定する。

(4) 中和粘稠液粘度

前記(2)攪拌溶解時間を測定する際に生成した 0.5 重量% 溶液を水酸化ナトリウムで pH 7 に中和し、中和粘稠液を得た。

この中和粘稠液の粘度を B 型回転粘度計により 25°C、20 rpm で測定する。

実施例 2～3

実施例 1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の量を 0.6 g (実施例 2) または 6.0 g (実施例 3) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g (実施例 2) または 67 g (実施例

3)を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

実施例4

攪拌機、滴下ロート、温度計、窒素ガス吹込管および冷却管を備えた500m¹容の4つ口フラスコに、 α 、 β -不飽和カルボン酸(a)としてアクリル酸40g、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)としてポリオキシエチレンヒマシ油(日光ケミカル(株)製、商品名:CO-3、エチレンオキシド3モル付加物)3.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.14gおよびノルマルヘキサン223gを仕込み、均一に攪拌し、混合した後、フラスコの上部空間および得られた溶液中に溶解している酸素を除去するため、溶液中に窒素ガスを100m¹/分の流量で1時間吹き込んだ。引き続き、窒素ガス雰囲気下、55~60°Cに加熱し、エチレン性不飽和基を少なくとも2個有する化合物(b)としてポリアリルサッカロース0.45gおよびノルマルヘキサン10gからなる混合溶液を約2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、1時間重合反応を行なった。

重合反応終了後、生成したスラリーを約110°Cに加熱し、ノルマルヘキサンを留去して、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

実施例5

実施例4において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂

肪酸エステル（c）としてオレイン酸ジグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：DGM〇-9〇）2.0 gを用いた以外は、実施例4と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物40 gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体60 gを得た。このカルボキシル基含有重合体の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様に測定した。その結果を表1に示す。

比較例2～3

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の添加量を0.005 g（比較例2）または15 g（比較例3）に変更した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60 g（比較例2）または77 g（比較例3）を得た。このカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表1に示す。

表 1

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s))	中和粘稠液の粘 度(mPa・s))
	無攪拌(分)	攪拌(分)		
実施例 1	20	3	2	59000
実施例 2	70	10	8	49000
実施例 3	15	2	0.8	45000
実施例 4	35	5	5	38500
実施例 5	20	3	2	36500
比較例 1	1000	150	680	38000
比較例 2	960	145	680	38000
比較例 3	15	2	0.1	26000

表 1 に示された結果から、実施例 1～5 の方法によれば、所定量の多価アルコール脂肪酸エステル (c) または多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) が使用されているので、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例 6

実施例 1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：HCO-10、エチレンオキシド 10 モル付加物）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、

溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 7

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本油脂（株）製、商品名：ユニオックス H C - 40 M I S、エチレンオキシド 10 モル付加物）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 8

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにテトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット（日光ケミカル（株）製、商品名：G O - 4、エチレンオキシド 6 モル付加物）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 61 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 9

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット（日光ケミカル（株）製、商品名：G S - 6、エチレンオキシド 6 モル付加物）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に

して白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 10

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにオレイン酸ポリオキシエチレングリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：TMG O-15、エチレンオキシド 15 モル付加物）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 11

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（商品名：R W I S - 360、エチレンオキシド 60 モル付加物、日本エマルジョン（株）製）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6.1 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 12

実施例 1 においてポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン

酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン（株）製、商品名：R W I S - 3 6 0、エチレンオキシド 6 0 モル付加物）1. 5 g およびポリオキシエチレンヒマシ油（日光ケミカル（株）製、商品名：C O - 3、エチレンオキシド 3 モル付加物）1. 5 g の混合物を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物 6 2 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 3

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにトリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油（日本エマルジョン（株）製、商品名：R W I S - 3 6 0、エチレンオキシド 6 0 モル付加物）1. 5 g および多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてペントオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株）製、商品名：D e c a g l y n - 5 - 0）1. 5 g の混合物を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末カルボキシル基含有重合体組成物 6 2 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 1 4

実施例 1 において、 α , β -不飽和カルボン酸（a）としてアクリル酸 5 7. 6 g、 α , β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレート 2. 4 g を使用した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6 3 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

比較例 4

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにステアリルアルコール（試薬）3.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 60 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘調液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌(分)	攪拌(分)		
実施例 6	50	7	10	53000
実施例 7	40	6	12	51000
実施例 8	30	4	10	55000
実施例 9	80	12	30	58000
実施例 10	50	7	12	56000
実施例 11	7	3	2	58000
実施例 12	18	3	6	51000
実施例 13	14	2	4	52500
実施例 14	30	14	30	48500
比較例 4	1000	150	600	40000

表2に示された結果から、実施例6～12によれば、従来使用されている多価アルコール（ステアリルアルコール）が用いられた比較例4と対比して、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）として、実施例1で用いられたポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、イソステアリン酸ポリオキエチレン硬化ヒマシ油、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、ヘキサステアリン酸ポリオキシエチレンソルビット、オレイン酸ポリオキシエチレングリセリル、トリイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油またはトリイソステアリン酸ポリオキシエチレンヒマシ油を用いた場合であっても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例13によれば、多価アルコール脂肪酸エステル（c）および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）を併用しても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

また、実施例14によれば、 α 、 β -不飽和化合物としてラウロイルメタクリレートを併用しても、実施例1と同様に、無攪拌状態であっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

実施例15

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル（c）としてデカオレイン酸デカグリセリル（日光ケミカル（株

) 製、商品名 : D e c a g l y n - 1 0 - O) 3 . 0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6 0 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 1 6

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに、多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてペントオレイン酸デカグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名 : D e c a g l y n - 5 - O) 3 . 0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6 0 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 1 7

実施例 1 において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル (c) としてオレイン酸デカグリセリル (日光ケミカル (株) 製、商品名 : D e c a g l y n - 1 - O) 3 . 0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 6 0 g を得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 3 に示す。

実施例 1 8

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸ヘキサグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:Hexaglyn-1-O)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例19

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてオレイン酸ジグリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGMO-90、)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度、中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

実施例20

実施例1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりに多価アルコール脂肪酸エステル(c)としてトリオレイン酸グリセリル(日光ケミカル(株)製、商品名:DGO-80)3.0gを添加した以外は、実施例1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物60gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例1と同様にして測定した。その結果を表3に示す。

比較例 5

実施例 1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにグリセリン 3.0 g を添加した以外は、実施例 1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 5.9 gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

比較例 6

実施例 1において、ポリオキシエチレンヒマシ油の代わりにヘキサグリセリン 3.0 g を添加した以外は、実施例 1と同様にして白色微粉末のカルボキシル基含有重合体組成物 5.9 gを得た。

得られたカルボキシル基含有重合体組成物の無攪拌溶解時間、攪拌溶解時間、溶液粘度および中和粘稠液粘度を実施例 1と同様にして測定した。その結果を表 3に示す。

表 3

実施例番号	溶解時間		溶解液の粘度 (mPa・s)	中和粘調液の粘度 (mPa・s)
	無攪拌(分)	攪拌(分)		
実施例 15	20	3	2	66000
実施例 16	20	3	2	58000
実施例 17	40	6	10	58000
実施例 18	35	5	20	57000
実施例 19	35	5	150	58000
実施例 20	35	5	10	50000
比較例 5	935	130	940	42000
比較例 6	900	120	840	40000

表3に示された結果から、実施例1で使用された多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物(d)の代わりに、種々の多価アルコール脂肪酸エステル(c)を用いても、無攪拌状態および攪拌状態のいずれであっても溶解時間が短く、しかも得られる溶液の粘度が非常に小さく、この溶液を中和することによって得られる中和粘稠液の粘度が非常に高くなるカルボキシル基含有重合体組成物が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、水への溶解性に優れているため、特殊な溶解装置を使用しなくても溶解時間を大幅に短縮することができるという優れた効果を奏するものである。

また、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物を水に溶解させて得られた水溶液を適当な塩基で中和すると、非常に高い粘度を有する中和粘調液が得られる。

したがって、本発明のカルボキシル基含有重合体組成物は、各種水溶液の増粘剤として好適に使用しうるものである。

請求の範囲

1. α, β -不飽和カルボン酸 (a) とエチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) とを共重合させてなるカルボキシル基含有重合体 (A) 100 重量部と、多価アルコール脂肪酸エステル (c) および多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) のうちの少なくとも 1 種の化合物 (B) 0.01 ~ 20 重量部とを含有してなるカルボキシル基含有重合体組成物。
2. α, β -不飽和カルボン酸 (a) が、アクリル酸である請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
3. エチレン性不飽和基を少なくとも 2 個有する化合物 (b) が、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシタン、リン酸トリアリルおよびポリアリルサッカロースからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
4. 多価アルコール脂肪酸エステル (c) における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
5. 多価アルコール脂肪酸エステル (c) が、グリセリンまたはポリグリセリンと、ステアリン酸、イソステアリン酸またはオレイン酸とのエステルである請求項 4 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。
6. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物 (d) における多価アルコールが、グリセリン、ポリグリセリン、ソルビットおよびソルビタンからなる群より選ばれた多価アルコールである請求項 1 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

含有重合体組成物。

7. 多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物（d）が、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体およびポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項6記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C17, C08L 33/02, C08K 5/103, C08F 20/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C17, C08L 33/02, C08L 35/00, C08K 5/103, C08F 20/04-20/06, C08F 220/04-220/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L (DERWENT)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-157531, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996(18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0005】～【0007】、【001 2】、【0015】～【0016】、【0024】、【0035】～ 【0036】(ファミリーなし)	1-4
X	J P, 8-157606, A (日本合成化学工業株式会社), 18. 6月. 1996(18. 06. 96), 特許請求の範囲、 段落番号【0002】、【0006】～【0007】、【001	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.09.00	国際調査報告の発送日 12.09.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 佐々木 秀次 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	2】、【0015】～【0016】、【0021】、【0033】～【0034】(ファミリーなし) EP, 349240, A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO.LTD), 3. 1月. 1990(03. 01. 90), 特許請求の範囲、第4頁 49行～第5頁32行, 第6頁35行～45行, 第14頁Table 1 & US, 4973632, A & US, 5026800, A & US, 5244735, A & JP, 2-191604, A	1-7
A	JP, 9-157130, A (株式会社資生堂), 17. 6月. 1997(17. 06. 97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7
A	EP, 870785, A (3V SIGMA S.p.A) 14. 10月. 1998 (14. 10. 98), 特許請求の範囲 & CA, 2234471, A & JP, 10-324717, A	1-7

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

PLEASE NOTE:
YOU MUST
COMPLETE THE
FOLLOWING

P.O. Box 747 • Falls Church, Virginia 22040-0747
Telephone: (703) 205-8000 • Facsimile: (703) 205-8050

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY
FOR PATENT AND DESIGN APPLICATIONS

As a below named inventor, I hereby declare that my residence, post office address and citizenship are as stated next to my name; that I verify believe that I am the original, first and sole inventor (if only one inventor is named below) or an original, first and joint inventor (if plural inventors are named below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

CARBOXYLATED POLYMER COMPOSITION

Insert Title:

Fill in Appropriate
Information -
For Use Without
Specification
Attached:

the specification of which is attached hereto. If not attached hereto,
the specification was filed on _____ as
United States Application Number _____;
and amended on _____ (if applicable) and/or
the specification was filed on June 8, 2000 as PCT
International Application Number PCT/JP00/03744; and was
amended under PCT Article 19 on _____ (if applicable)

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56.

I do not know and do not believe the same was ever known or used in the United States of America before my or our invention thereof, or patented or described in any printed publication in any country before my or our invention thereof or more than one year prior to this application, that the same was not in public use or on sale in the United States of America more than one year prior to this application, that the invention has not been patented or made the subject of an inventor's certificate issued before the date of this application in any country foreign to the United States of America on an application filed by me or my legal representative or assigns more than twelve months (six months for designs) prior to this application, and that no application for patent or inventor's certificate on this invention has been filed in any country foreign to the United States of America prior to this application by me or my legal representatives or assigns, except as follows.

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §119(a)-(d) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate listed below and have also identified below any foreign application for patent or inventor's certificate having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Prior Foreign Application(s)

Priority Claimed

Insert Priority Information: (if appropriate)	11-168176 (Number)	Japan (Country)	June 15, 1999 (Month/Day/Year Filed)	<input checked="" type="checkbox"/> Yes	<input type="checkbox"/> No
	_____	_____	_____	<input type="checkbox"/> Yes	<input type="checkbox"/> No
	_____	_____	_____	<input type="checkbox"/> Yes	<input type="checkbox"/> No
	_____	_____	_____	<input type="checkbox"/> Yes	<input type="checkbox"/> No

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §119(e) of any United States provisional applications(s) listed below.

Insert Provisional Application(s):
(if any)

(Application Number)	(Filing Date)
_____	_____

All Foreign Applications, if any, for any Patent or Inventor's Certificate Filed More than 12 Months (6 Months for Designs) Prior to the Filing Date of This Application:

Country	Application Number	Date of Filing (Month/Day/Year)
---------	--------------------	---------------------------------

Insert Requested Information:
(if appropriate)

_____	_____	_____
_____	_____	_____

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States and/or PCT application(s) listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States and/or PCT application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, §112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to the patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of this application.

Insert Prior U.S.
Application(s):
(if any)

(Application Number)	(Filing Date)	(Status - patented, pending, abandoned)
_____	_____	_____

1422-0509P

Attorney Docket No.

I hereby appoint the practitioners at CUSTOMER NO. 2292 as my attorneys or agents to prosecute this application and/or an international application based on this application and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith and in connection with the resulting patent based on instructions received from the entity who first sent the application papers to the practitioners, unless the inventor(s) or assignee provides said practitioners with a written notice to the contrary:

Send Correspondence to:

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP or CUSTOMER NO. 2292

P.O. Box 747 • Falls Church, Virginia 22040-0747

Telephone: (703) 205-8000 • Facsimile: (703) 205-8050

PLEASE NOTE:
YOU MUST
COMPLETE
THE
FOLLOWING:

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full Name of First
or Sole Inventor:
Insert Name of
Inventor
Insert Date This
Document is Signed

Insert Residence
Insert Citizenship

Insert Post Office
Address

Full Name of Second
Inventor, if any:
see above

Full Name of Third
Inventor, if any:
see above

Full Name of Fourth
Inventor, if any:
see above

Full Name of Fifth
Inventor, if any:
see above

Full Name of Sixth
Inventor, if any:
see above

GIVEN NAME/FAMILY NAME <u>Masato</u>	INVENTOR'S SIGNATURE <i>Masato Fujikake</i>	DATE* <i>November 20, 2001</i>
Residence (City, State & Country) <u>Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan</u>		CITIZENSHIP <i>JPX</i> Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o Functional Polymers Research Laboratory, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., 1, Irihama-cho, Shikama-ku, Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan		
GIVEN NAME/FAMILY NAME <u>Shigeki</u>	INVENTOR'S SIGNATURE <i>Shigeki Hamamoto</i>	DATE* <i>November 20, 2001</i>
Residence (City, State & Country) <u>Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan</u>		CITIZENSHIP <i>JPX</i> Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o Functional Polymers Research Laboratory, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., 1, Irihama-cho, Shikama-ku, Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan		
GIVEN NAME/FAMILY NAME <u>Tomoki</u>	INVENTOR'S SIGNATURE <i>Tomoki Kawakita</i>	DATE* <i>November 20, 2001</i>
Residence (City, State & Country) <u>Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan</u>		CITIZENSHIP <i>JPX</i> Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o Functional Polymers Research Laboratory, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., 1, Irihama-cho, Shikama-ku, Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan		
GIVEN NAME/FAMILY NAME <u>Masatoyo</u>	INVENTOR'S SIGNATURE <i>Masatoyo Yoshinaka</i>	DATE* <i>November 21, 2001</i>
Residence (City, State & Country) <u>Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan</u>		CITIZENSHIP <i>JPX</i> Japan
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country) c/o Functional Polymers Research Laboratory, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., 1, Irihama-cho, Shikama-ku, Himeji-shi, Hyogo 672-8076 Japan		
GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Residence (City, State & Country)		CITIZENSHIP
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country)		
GIVEN NAME/FAMILY NAME	INVENTOR'S SIGNATURE	DATE*
Residence (City, State & Country)		CITIZENSHIP
MAILING ADDRESS (Complete Street Address including City, State & Country)		